

PRETREATMENT SOLUTION FOR COATING FOR COATED STEEL SHEET AND TREATED STEEL SHEET

Publication number: JP2002235179

Publication date: 2002-08-23

Inventor: UCHIDA KAZUKO; KIZOZUKA MINORU; MATSUBARA KAZUMI

Applicant: NISSHIN STEEL CO LTD

Classification:

- international: **B05D3/10; B32B15/08; B32B27/30; C23C22/34; B05D3/10; B32B15/08; B32B27/30; C23C22/05; (IPC1-7): C23C22/34; B05D3/10; B32B15/08; B32B27/30**

- European:

Application number: JP20010028474 20010205

Priority number(s): JP20010028474 20010205

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002235179

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a pretreatment solution with which a coated steel sheet having excellent adhesiveness of a coating film and corrosion resistance can be obtained without incorporating chromium. **SOLUTION:** The pretreatment solution for coating for a coated steel sheet consists of polyvinyl alcohol, tannic acid, titanium hydrofluoride, zirconium hydrofluoride and silica. Tannic acid is contained in 2 to 15 pts.mass to 100 pts.mass of polyvinyl alcohol. Further, an inorganic matter of 1.6 to 1.8 times the total content of polyvinyl alcohol and tannic acid expressed in terms of dry mass is contained in the solution.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-235179

(P2002-235179A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002.8.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 2 3 C 22/34		C 2 3 C 22/34	4 D 0 7 5
B 0 5 D 3/10		B 0 5 D 3/10	K 4 F 1 0 0
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	G 4 K 0 2 6
27/30	1 0 2	27/30	1 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2001-28474(P2001-28474)	(71) 出願人	000004581 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号
(22) 出願日	平成13年2月5日 (2001.2.5)	(72) 発明者	内田 和子 千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼株式会社技術研究所内
		(72) 発明者	清塚 稔 千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼株式会社技術研究所内
		(74) 代理人	100092392 弁理士 小倉 亘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗装鋼板用塗装前処理液及び処理鋼板

(57) 【要約】

【目的】 クロムを含有させることなく、優れた塗膜密着性と耐食性を有する塗装鋼板を得ることができる前処理液を提供する。

【構成】 ポリビニールアルコール、タンニン酸、チタンフッ化水素酸、ジルコニウムフッ化水素酸、シリカからなり、ポリビニールアルコール100質量部に対して2～15質量部のタンニン酸を含み、さらに乾燥質量換算でポリビニールアルコールとタンニン酸の合計量に対して1.6～1.8倍の無機物を含むように調整した塗装鋼板用塗装前処理液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリビニールアルコール、タンニン酸、チタンフッ化水素酸、ジルコニウムフッ化水素酸、シリカからなり、ポリビニールアルコール100質量部に対して2～15質量部のタンニン酸を含み、さらに乾燥質量換算でポリビニールアルコールとタンニン酸の合計量に対して1.6～1.8倍の無機物を含むように調整したことを特徴とする塗装鋼板用塗装前処理液。

【請求項2】 無機物の内、金属元素の割合が全金属元素の中でチタンが70質量%以上、ジルコニウムが20質量%以下、シリコンが3～20質量%からなる請求項1に記載の塗装鋼板用塗装前処理液。

【請求項3】 請求項1または2に記載された塗装鋼板用塗装前処理液を、乾燥後の処理皮膜として80～300mg/m²を塗布した塗装用鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塗膜密着性および耐食性に優れた塗装鋼板を得るための塗装前処理液および前処理鋼板に関する。より詳しくは、クロムを含むことなく、クロム含有前処理液と同等の性能を有する塗装前処理液に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、塗装鋼板は、亜鉛系、または亜鉛-アルミニウム系のめっき鋼板に、塗布型クロメート処理あるいはクロムを含む処理液中に浸漬、乾燥する等の塗装前処理を施し、その上に下地と密着性に優れた下塗り塗膜を設け、さらに着色顔料等を添加した、外観や耐候性に優れた上塗り塗膜を設けた塗装鋼板が主流であった。しかし、近年、クロムの有害性が指摘されはじめ、家電製品や内装機器等を中心に、クロムを含まない塗装鋼板の要求が高まっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来、塗装前処理としては、クロムとして可溶性の高い6価クロム、難溶性の3価クロム、さらにはシリカ、有機物から処方された処理液が主に使用されてきた。そして、今のところクロムを含まずにかつクロム系と同等の十分な性能を有する塗装前処理液として使用できるものはなかった。非クロム系の前処理液が使用できなかった理由として、十分な密着性が得られないこと、また塗装後の耐食性においても端面部で塗膜のフクレ進行が早いことが挙げられている。本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、クロムと同等の強いインヒビター的作用を有する元素を探索し、優れた塗膜密着性と耐食性を有する塗装鋼板を得るための非クロム系前処理液を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の塗装鋼板用塗装前処理液およびその液で処理した塗装用鋼板は、その目

的を達成するため、その処理液として、ポリビニールアルコール、タンニン酸、チタンフッ化水素酸、ジルコニウムフッ化水素酸、シリカからなり、ポリビニールアルコール100質量部に対して2～15質量部のタンニン酸を含み、さらに乾燥質量換算でポリビニールアルコールとタンニン酸の合計量に対して1.6～1.8倍の無機物を含むように調整したものである。

【0005】無機物の内、金属元素の割合が全金属元素の中でチタンが70質量%以上、ジルコニウムが20質量%以下、シリコンが3～20質量%からなるように調整すると、耐食性がさらに優れたものとなる。またこのような塗装鋼板用塗装前処理液を、乾燥後の処理皮膜として80～300mg/m²を塗布すると、その後塗装する塗膜として密着性の優れたものが得られる。

【0006】

【作用】塗装鋼板に使用される原板としては、一般的には亜鉛系めっき鋼板、あるいは亜鉛-アルミニウム系めっき鋼板である。アルミニウムの含有量がごく少量であっても、これらのめっき鋼板の表層は、アルミニウム系酸化物で薄く覆われている。良好な塗膜密着性を得るためには、この最外表層皮膜を除去し、ついでクロメート皮膜を設けることが一般的であった。

【0007】水和酸化クロム主体のクロメート皮膜は下塗り塗膜中に含有されるOH基と同じ基を含有しており、塗膜焼き付け時に脱水反応を生じ、下塗りと強固に密着する。また同時にクロメート皮膜中に含有されているシリカの最外表層も一般的にはOH基を持っているとされ、これも密着性に有効に作用している。さらにシリカは硬い性質を有しているため、塗膜の耐傷付き性にもプラスに作用する。このOH基に着目し、耐食性に寄与できそうな元素を検討したところ、金属元素として、チタン、ジルコニウムのOH基を有するものとシリコンを一定の割合で存在させれば、クロムに代わり得ることが明らかになった。また、有機物としてポリビニールアルコールとタンニン酸が一定の割合で含有される時、各種の性能が満足されることを見出したものである。

【0008】チタン、ジルコニウムのOH基を有するものとして、チタンあるいはジルコニウムのフッ化水素酸を使用する。チタンフッ化水素酸はpHが低く、めっき鋼板表面で亜鉛と反応し、薄膜状の含チタン亜鉛フッ化物を鋼板表面に形成して耐食性の向上に寄与する。また反応生成物の一部は若干の溶解成分を残存したまま乾燥され、塗膜樹脂中にトラップされて、水分が侵入してきた時に腐食抑制因子として作用するものと考えられる。ジルコニウムもチタンと同様に作用すると考えられる。チタンとジルコニウムの割合については、チタンの方が、耐食性に寄与する効果が大きいため、チタンの量を70%以上としないと、密着性とのバランスをとることが困難となる。

【0009】シリコンは塗膜下で硬い皮膜を形成するこ

とて塗膜密着性に寄与し、また腐食促進因子のトラップに有効であると考えられ、ある程度の量は必要であるが、この量が多すぎると樹脂の柔軟性が損なわれ、逆に塗膜密着性に悪影響がでるものと考えられる。このため、量的には全金属元素中の3質量%以上20質量%以下にするべきである。なお、添加するシリコンの形態については、とくに限定されるものではなく、シリカゾルでも気相シリカでも同等の効果が得られる。

【0010】クロメート皮膜の場合には、クロムの腐食抑制作用が強く、また樹脂が含有されていなくてもプライマーとの密着性は満足されていたが、クロムを含まない処理膜の場合、樹脂等有機物の役割は重要で、この含有量によって密着性や耐食性が大きく影響されることがわかった。前処理皮膜中の樹脂は、耐食性に寄与する成分を包み込み、その成分の溶出を抑制、適正化し、長期にわたって耐食性を維持させる機能を有している。ポリビニールアルコールはOH基を有しており、これがプライマーとの密着性の向上に大きく寄与している。しかし、ポリビニールアルコール自身の耐食性への寄与は、膜厚にもよるが、水分や腐食促進因子に対してバリアー的作用を有することによると推察される。

【0011】耐食性を向上させるためにタンニン酸を添加する。有機物であるタンニン酸は亜鉛系めっき鋼板表面の亜鉛と反応し、亜鉛と結合した錯体のような化合物膜を鋼板表面に均一に形成する。無機物がめっき成分と反応する場合、電位的に卑な部分と最初に反応するために、反応部位が不均一になり易く、したがって反応生成がめっき面全面に均一に覆うものではない。しかしながら、上記タンニン酸とめっき成分との反応は、電気化学的な反応とは異なり、全面的に反応するので、反応生成物はめっき面全面的に均一に形成され、耐食性に有効に作用する。

【0012】塗膜密着性と耐食性をバランスさせて具備させるためには、上記ポリビニールアルコールとタンニン酸の配合比率を、ポリビニールアルコール100質量部に対してタンニン酸を2~15質量部の範囲で調整する必要がある。タンニン酸の量については、この量よりも多すぎても、少なすぎても、塗膜密着性に悪影響がでる。

【0013】全体としては、耐食性は無機系の元素の担うところが大きい。無機系の添加材には塗膜密着性に寄与するところがない。場合によっては、無機物には柔軟性がなく、また酸化作用に乏しい等のため、密着性を阻害する要因ともなる。長期の耐食性が要求される場合には無機物の割合を増やしたいが、この場合有機物の割合が小さくなり、この状態で厚く塗布することによって、耐食性の要求を満たすと、無機物の層が形成されることによって密着性に悪影響がでる。逆に有機物を多くしてこの弊害を取り除こうとすると、耐食性に寄与する無機物を有機物が取り囲むこととなり、その徐放性が損

なわれ耐食性が劣ることになる。したがって、耐食性と密着性のバランスをとるために無機物と有機物の割合を適正な範囲に調整する必要がある。具体的には、乾燥重量換算で重量として、無機物/有機物比は1.6~1.8に調整する必要がある。この範囲を外れると耐食性と密着性のバランスが悪くなる。

【0014】処理液濃度については、極端に薄い液を厚く付けることは困難を伴うことから10g/l以上、また、濃厚な液を極度に薄く付けることも困難であることから実用上100g/l以下が好ましい。極端に濃度の薄い液や濃度の高い液は取り扱い難く、現在実用されている塗布装置では制御できない、あるいは乾燥に多大な熱量が必要になる等、好ましくない。本処理液の場合には有機物の濃度が高いと液の粘性が上昇することから有機物濃度としては50g/lが上限である。また、処理被覆量については、80mg/m²より低すぎると、被覆面積が充分でないため耐食性が劣っていた。また、300mg/m²を超えると膜の物性に悪影響が表れるためか、塗膜密着性が低下してしまう。このため、乾燥後の処理皮膜量として80~300mg/m²を塗布することが好ましい。

【0015】本発明の処理液で処理する前に、クロメート処理等で通常行われているニッケルやコバルト析出型の表面調整処理については、実施することが好ましいが、表面状態によっては割愛することも可能である。

【0016】

【実施例】以下に、本発明を実施例、比較例を示して詳述する。4%A1-Znめっき鋼板(板厚:0.5mm、片面めっき付着量135g/m²)に、表面調整処理を施して、湯洗、水洗により洗浄し、乾燥した。しかる後、表1に示す処理液をロールコーターで塗布し、水洗することなく100℃で乾燥させ、全乾燥皮膜量が80~300mg/m²の皮膜を形成した。

【0017】次いで、この皮膜の上に、カルシウム変性シリカを樹脂の不揮発分に対して20重量%添加した乾燥膜厚5μmのエポキシ樹脂系プライマー塗膜を215℃で焼き付け、さらに、上塗り塗膜を着色顔料、体質顔料等を樹脂の不揮発分に対して20重量%添加したポリエステル樹脂系塗料を15μm、215℃で焼き付け形成した。

【0018】比較のために、有機物量の低い処理液、あるいは高すぎる処理液、また、有機物量は適当であっても含有される金属元素量の比率が適正でない溶液による処理を行い、同様な塗装鋼板を作製した。これらの組成を表2に示す。なお、表2中において、チタンフッ化水素酸中のチタン分は29.26%であり、ジルコニウムフッ化水素酸中のジルコニウム分は43.96%、シリカ中のシリコン分は46.66%であり、これによって処理液中の金属元素の中のチタン、ジルコニウムおよびシリコンの各含有%を求めている。

【0019】

表1：処理液組成と処理膜厚（本発明例）

試験 番号	処理液組成 (g/l)					無機物 /有機物	金属元素の割合 (%)			処理液膜厚 (mg/m ²)
	ポリビニル アルコール	タンニ ン酸	チタンフッ 化水素酸	ジルコニウム フッ化水素酸	シリカ		チタン	ジルコ ニウム	シリ コン	
1	4	0.4	6.55	0.51	0.24	1.7	85	10	5	80
2	4	0.4	6.65	0.83	0.26	1.8	80	15	5	90
3	5	0.5	9.02	0.69	0.19	1.8	87	10	3	120
4	5	0.5	8.03	1	0.31	1.7	80	15	5	110
5	5	0.5	7.67	1.36	0.32	1.7	75	20	5	100
6	10	0.5	14.91	2.68	0.36	1.7	77	20	3	180
7	10	1.0	16.78	1.24	0.58	1.6	85	10	5	190
8	10	1.0	13.75	2.62	1.23	1.6	70	20	10	180
9	10	1.0	15.37	2.05	1.29	1.7	75	15	10	190
10	10	1.5	17.63	1.37	0.65	1.7	85	10	5	200
11	15	1.5	24.36	4.32	1.02	1.8	75	20	5	220
12	15	1.5	23.00	3.98	0.56	1.7	77	20	3	220
13	15	1.5	27.71	1.02	0.97	1.8	90	5	5	240
14	20	1.5	31.33	2.40	0.68	1.6	87	10	3	280
15	20	2.0	31.66	2.47	1.16	1.6	85	10	5	300

【0020】

表2：処理液組成と処理膜厚（比較例）

試験 番号	処理液組成 (g/l)					無機物 /有機物	金属元素の割合 (%)			処理液膜厚 (mg/m ²)
	ポリビニル アルコール	タンニ ン酸	チタンフッ 化水素酸	ジルコニウム フッ化水素酸	シリカ		チタン	ジルコ ニウム	シリ コン	
1	2	0.4	4.09	0.32	0.15	1.9	85	10	5	70
2	5	0.9	8.62	1.08	0.34	1.7	80	15	5	120
3	5	1	6.70	0.69	1.62	1.5	65	10	25	180
4	10	1	18.90	2.36	0.74	2.0	80	15	5	180
5	10	1.2	0	11.17	4.51	1.4	0	70	30	200
6	10	0.8	9.77	3.25	1.02	1.3	60	30	10	170
7	10	0.1	17.87	1.32	0	1.9	90	10	0	220
8	15	0.2	20.19	3.84	1.81	1.7	70	20	10	200
9	20	0.3	22.26	3.17	2.99	1.4	70	15	15	320

【0021】このようにして得られた塗装鋼板に対して下記の試験を行った。

(1) 塗膜密着性試験

1次塗膜密着性は塗装された鋼板を2t折り曲げし、その曲げ部の塗膜の剥離面積が5%以下のものを◎、6～10%のものを○、11～30%のものを△、30%を超えるものを×で評価した。2次塗膜密着性は塗装された鋼板を2時間沸騰水に浸漬し、その後、20℃、相対湿度60%の状態に24時間静置した後、1次塗膜密着性と同様な試験および評価を行った。

【0022】(2) 促進耐食性試験

SST35℃×500時間で促進耐食性試験を行い、下

40 バリ切断面の塗膜フレキシビリティとクロスカット部の塗膜フレキシビリティ（いずれも最大フレキシビリティ）を測定した。切断面に対して塗膜フレキシビリティが、2mm以下のものを◎、2.1～3mmのものを○、3.1～5mmのものを△、5mmを超えるものを×で評価した。クロスカット部に対して塗膜フレキシビリティが、0mmのものを◎、0.1～2mmのものを○、2.1～3mmのものを△、3mmを超えるものを×で評価した。

【0023】本発明の要件を満たす実施例No. 1～15は塗膜密着性、耐食性ともに優れたものが得られている。これに対して、比較例のNo. 1は、ポリビニルアルコールに対してタンニン酸の割合が規定する範囲よ

りも多く、また無機物／有機物比も規定値よりも大きい
ために、塗膜密着性、耐食性ともに全く不十分であっ
た。比較例No. 2、3は、ポリビニールアルコールに
対してタンニン酸の割合が規定する範囲よりも多いた
め、塗膜密着性、耐食性ともに不十分であった。また、
比較例No. 4、5、6はタンニン酸の配合量は適当で*

* あるが、無機物／有機物比が規定値を外れているため
に、塗膜密着性と耐食性のバランスが悪くなっている。
さらに、比較例No. 7、8、9はタンニン酸の量が少
ないために、塗膜密着性が悪くなっている。
[0024]

表3：前処理鋼板の特性

区分	試験 番号	1次塗膜 密着性	2次塗膜 密着性	耐食性 (切断端面)	耐食性 (クロスカット部)
本 発 明 例	1	○	○	○	○
	2	○	○	○	○
	3	○	○	○	○
	4	○	○	○	○
	5	◎	◎	◎	◎
	6	◎	◎	◎	◎
	7	◎	◎	◎	◎
	8	◎	◎	◎	◎
	9	◎	◎	◎	◎
	10	◎	◎	◎	◎
	11	◎	◎	◎	◎
	12	◎	◎	◎	◎
	13	◎	◎	◎	◎
	14	◎	◎	◎	◎
	15	◎	◎	◎	◎
比 較 例	1	×	×	×	×
	2	×	×	×	×
	3	×	×	×	△
	4	×	×	○	○
	5	△	×	×	×
	6	△	×	×	△
	7	×	×	○	○
	8	×	×	○	○
	9	×	×	△	○

[0025]

【発明の効果】以上に説明したように、塗装鋼板用塗層
前処理液としてポリビニールアルコール、タンニン酸、
チタンフッ化水素酸、ジルコニウムフッ化水素酸および※

※シリカを、それぞれの量を調整して組み合わせたものを
使用すれば、Crを含有した前処理液を使用しなくても
塗膜密着性、耐食性に優れた塗装鋼板を得ることができ
る。

フロントページの続き

(72)発明者 松原 和美

千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼
株式会社技術研究所内

Fターム(参考) 4D075 B876X CA13 CA33 DB05
DB07 EC01 EC54
4F100 AA00B AA02B AA05B AA20
AB03 AB03A AB10 AB18
AH02B AK21B BA02 BA03
BA04 EH46 EH46B EH71
EJ64B EJ65 GB08 GB48
JB02 JK06 YY00B
4K026 AA02 AA07 AA11 AA22 BA08
BB08 BB10 CA28 CA37 CA39
DA02 EA09

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-235179

(43)Date of publication of application : 23.08.2002

(51)Int.Cl.

C23C 22/34

B05D 3/10

B32B 15/08

B32B 27/30

(21)Application number : 2001-028474

(71)Applicant : NISSHIN STEEL CO LTD

(22)Date of filing : 05.02.2001

(72)Inventor : UCHIDA KAZUKO
KIYOZUKA MINORU
MATSUBARA KAZUMI

(54) PRETREATMENT SOLUTION FOR COATING FOR COATED STEEL SHEET AND TREATED STEEL SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a pretreatment solution with which a coated steel sheet having excellent adhesiveness of a coating film and corrosion resistance can be obtained without incorporating chromium.

SOLUTION: The pretreatment solution for coating for a coated steel sheet consists of polyvinyl alcohol, tannic acid, titanium hydrofluoride, zirconium hydrofluoride and silica. Tannic acid is contained in 2 to 15 pts.mass to 100 pts.mass of polyvinyl alcohol. Further, an inorganic matter of 1.6 to 1.8 times the total content of polyvinyl alcohol and tannic acid expressed in terms of dry mass is contained in the solution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Paint pretreatment liquid for paint steel plates characterized by adjusting so that it may consist of poly vinyl alcohol, a tannic acid, a titanium hydrofluoric acid, a zirconium hydrofluoric acid, and a silica and a 1.6 to 1.8 times as many inorganic substance as this may be further included to the total quantity of poly vinyl alcohol and a tannic acid including the tannic acid of 2 – 15 mass section to the poly vinyl alcohol 100 mass section by dry mass conversion.

[Claim 2] Paint pretreatment liquid for paint steel plates according to claim 1 with which titanium consists [the rate of a metallic element] in all metallic elements among inorganic substances, and silicon consists [a zirconium] of three to 20 mass % below 20 mass % more than 70 mass %.

[Claim 3] The steel plate for paint which applied 80–300mg/m² for the paint pretreatment liquid for paint steel plates indicated by claims 1 or 2 as a processing coat after desiccation.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and IMPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] [Industrial Application] This invention relates to the paint pretreatment liquid and the pretreatment steel plate for obtaining the paint steel plate excellent in paint film adhesion and corrosion resistance. It is related with the paint pretreatment liquid which has the engine performance equivalent to chromium content pretreatment liquid in more detail, without including chromium.

[0002] [Description of the Prior Art] The former and paint steel plate had the paint steel plate in use which performed paint pretreatment of immersing and drying in the processing liquid which contains spreading mold chromate treatment or chromium in the plating steel plate of a zinc system or a zinc-aluminum system, prepared the under coat paint film excellent in a substrate and adhesion on it, and prepared the finishing paint film excellent in an appearance or weatherability which added the color pigment etc. further. However, the harmful nature of chromium begins to be pointed out and the demand of the paint steel plate which does not contain chromium is increasing centering on home electronics, an interior device, etc. in recent years.

[0003] [Problem(s) to be Solved by the Invention] Conventionally, as paint pretreatment, the high hexavalent chromium of fusibility, poorly soluble chromium, and the processing liquid further prescribed from a silica and the organic substance have mainly been used as chromium. And there was nothing that can be used as paint pretreatment liquid which has sufficient engine performance equivalent to a chromium system, without for the moment including chromium. Also in the corrosion resistance after that sufficient adhesion is not acquired as a reason which was not able to use the pretreatment liquid of a non-chromium system, and paint, it is mentioned that blistering advance of a paint film is early in an edge surface part. This invention is thought out that such a problem should be solved and aims at offering the non-chromium system pretreatment liquid for obtaining the paint steel plate which looks for the element which has a strong inhibitor-operation equivalent to chromium, and has the outstanding paint film adhesion and corrosion resistance.

[0004] [Means for Solving the Problem] In order to attain the purpose, as the processing liquid, the steel plate for paint processed with the paint pretreatment liquid for paint steel plates of this invention and its liquid consists of poly vinyl alcohol, a tannic acid, a titanium hydrofluoric acid, a zirconium hydrofluoric acid, and a silica, and it is adjusted so that a 1.6 to 1.8 times as many inorganic substance as this may be further included to the total quantity of poly vinyl alcohol and a tannic acid including the tannic acid of 2 - 15 mass section to the poly vinyl alcohol 100 mass section by dry mass conversion.

[0005] If it adjusts so that titanium may consist [the rate of a metallic element] in all metallic elements among inorganic substances and silicon may consist [a zirconium] of three to 20 mass % below 20 mass % more than 70 mass %, corrosion resistance will become what was

further excellent. Moreover, what was excellent in adhesion as a paint film which will paint such paint pretreatment liquid for paint steel plates after that if 80 - 300 mg/m² is applied as a processing coat after desiccation is obtained.

[0006]

[Function] Generally as a negative used for a paint steel plate, they are a zinc system plating steel plate or a zinc-aluminum system plating steel plate. Even if the content of aluminum is very little, the surface of these plating steel plates is thinly covered with the aluminum system oxide. In order to acquire good paint film adhesion, it was common to have removed this outermost surface coat and to have prepared a chromate film subsequently.

[0007] A hydration chrome oxide subject's chromate film contains the same radical as the OH radical contained in an under coat paint film, produces dehydration at the time of paint film baking, and sticks it firmly with an under coat. Moreover, the outermost surface of the silica contained in the chromate film is also supposed that it generally has an OH radical, and is acting on coincidence effective [this] in adhesion. Furthermore, since the silica has the hard property, it acts on plus also at the sex with a blemish-proof of a paint film. It became clear that chromium can be replaced, when the element which is contributed to corrosion resistance was examined paying attention to this OH radical and titanium, and the thing and silicon which have the OH radical of a zirconium were made to exist at a fixed rate as a metallic element. Moreover, when poly vinyl alcohol and a tannic acid contain at a fixed rate as the organic substance, it finds out that various kinds of engine performance is satisfied.

[0008] The hydrofluoric acid of titanium or a zirconium is used as what has the OH radical of titanium and a zirconium. A titanium hydrofluoric acid has low pH, reacts with zinc on a plating steel plate front face, forms a thin film-like ** titanium zinc fluoride in a steel plate front face, and contributes to corrosion resistance improvement. Moreover, it is thought that some resultants act as corrosion repressor when it dried remained some dissolution component, and a trap is carried out and moisture has invaded into paint film resin. It is thought that a zirconium as well as titanium acts. About the rate of titanium and a zirconium, since the effectiveness which the direction of titanium contributes to corrosion resistance is large, if the amount of titanium is not made into 70% or more, it will become difficult to balance adhesion.

[0009] Although silicon is contributed to paint film adhesion by forming a hard coat under a paint film, and it is thought that it is effective in the trap of a corrosion promoter and a certain amount of amount is required, if there are too many these amounts, the flexibility of resin will be spoiled, and it is thought that a bad influence appears in paint film adhesion conversely. For this reason, it should carry out to below 20 mass % more than 3 mass % in [all] a metallic element quantitatively. In addition, especially about the gestalt of the silicon to add, it is not limited and the effectiveness that a silica sol or a gaseous-phase silica is also equivalent is acquired.

[0010] The corrosion depressant action of chromium was strong, and in the case of the chromate film, even if resin did not contain, the adhesion with a primer was satisfied, but in the case of the processing film which does not contain chromium, the role of the organic substance, such as resin, was important and it turned out that adhesion and corrosion resistance are greatly influenced with this content. The resin in a pretreatment coat wraps in the component which contributes to corrosion resistance, and controls and rationalizes the elution of the component, and it has the function to maintain corrosion resistance over a long period of time. Poly vinyl alcohol has the OH radical and this has contributed it to improvement in adhesion with a primer greatly. However, although the contribution to own corrosion resistance of poly vinyl alcohol is based also on thickness, it is imagined to be because it to have a barrier-operation to moisture or a corrosion promoter.

[0011] A tannic acid is added in order to raise corrosion resistance. The tannic acid which is the organic substance reacts with the zinc of a zinc system plating steel plate front face, and forms in a steel plate front face at homogeneity compound film like the complex combined with zinc. When an inorganic substance reacts with a plating component, in order to react to a part and the beginning **** in potential, a reactive site tends to become an uniformity, therefore reaction generation is not a wrap thing all over a plating side at homogeneity. However, since the reaction of the above-mentioned tannic acid and a plating component reacts extensively unlike an

electrochemical reaction, a resultant is formed in homogeneity and acts on a whole plating side surface target effective in corrosion resistance.

[0012] In order to make paint film adhesion and corrosion resistance balance and to make it provide, it is necessary to adjust a tannic acid for the rate of a compounding ratio of the above-mentioned poly vinyl alcohol and a tannic acid in the range of 2 - 15 mass section to the poly vinyl alcohol 100 mass section. About the amount of a tannic acid, even if and it is too few than this amount, a bad influence appears in paint film adhesion. [too]

[0013] Although the place of corrosion resistance which the element of an inorganic system bears is large as the whole, there is no place which contributes to paint film adhesion in the add-in material of an inorganic system. Depending on the case, there is no flexibility in an inorganic substance, and it also becomes the factor which checks adhesion for being deficient in the oxidation etc. When long-term corrosion resistance is required, he wants to increase the rate of an inorganic substance, but the rate of the organic substance becomes small in this case, and if a corrosion resistance demand is filled by applying thickly in this condition, a bad influence will appear in adhesion by forming the layer of an inorganic substance. Conversely, when the organic substance tends to be made [many] and it is going to remove this evil, the organic substance will enclose the inorganic substance contributed to corrosion resistance, sustained-release [that] will be spoiled, and corrosion resistance will be inferior. Therefore, in order to balance corrosion resistance and adhesion, it is necessary to adjust the rate of an inorganic substance and the organic substance to the proper range. It is necessary to specifically adjust an inorganic substance / organic substance ratio to 1.6-1.8 as weight by dry weight conversion. If it separates from this range, the balance of corrosion resistance and adhesion will worsen.

[0014] Since it is accompanied by difficulty, attaching extremely thin liquid thickly has 100 or less g/l desirable about processing liquid concentration, practically from it being difficult to attach thinly 10 or more g/l and thick liquid to the degree of pole. Neither liquid with extremely thin concentration nor the liquid with high concentration can be controlled by the coater which are current-practical-use-made hard to deal with it, or it is not desirable that a great heating value is needed for desiccation etc. If the concentration of the organic substance is high in the case of this processing liquid, since the viscosity of liquid will go up, as organic substance concentration, 50 g/l is upper limits. Moreover, about the amount of processing covering, when too lower than 80 mg/m², since the covering surface product was not enough, corrosion resistance was inferior. Moreover, if 300 mg/m² is exceeded, probably because a bad influence will appear in membranous physical properties, paint film adhesion will fall. For this reason, it is desirable to apply 80 - 300 mg/m² as an amount of processing coats after desiccation.

[0015] Although it is desirable to carry out about the surface control processing of nickel and a cobalt deposit mold usually performed by chromate treatment etc. before processing with the processing liquid of this invention, omitting depending on a surface state is also possible. [0016]

[Example] Below, below an example and the example of a comparison are shown and this invention is explained in full detail. 4%aluminum-Zn plating steel plate (board thickness: surface control processing was performed to 0.5mm and one side plating coating weight 135 g/m², and hot water rinsing and rinsing washed and it dried.) It was made to dry at 100 degrees C, without applying and rinsing the processing liquid shown in Table 1 by the roll coater after an appropriate time, and the total amount of desiccation coats formed the coat of 80 - 300 mg/m².

[0017] Subsequently, on this coat, the epoxy resin system primer paint film of 5 micrometers of desiccation thickness which added the calcium denaturation silica 20% of the weight to the nonvolatile matter of resin could be burned at 215 degrees C, further, it could be burned at 15 micrometers and 215 degrees C, and the polyester resin system coating which added the finishing paint film for the color pigment, the extender, etc. 20% of the weight to the nonvolatile matter of resin was formed.

[0018] For the comparison, the low processing liquid of the amount of organic substance or too expensive processing liquid, and the amount of organic substance performed processing by the solution whose ratio of the amount of metallic elements contained even if suitable is not proper, and produced the same paint steel plate. These presentations are shown in Table 2. In addition,

it is all over Table 2, and the amount of [in a titanium hydrofluoric acid] titanium is 29.26%, 43.96%, the amount of [in a silica] silicon is 46.66%, and the amount of [in a zirconium hydrofluoric acid] zirconium is asking for each content % of the titanium in the metallic element in processing liquid, a zirconium, and silicon by this.

[0019]

表 1 : 処理液組成と処理膜厚 (本発明例)

試験番号	処理液組成 (g/l)					乾燥物/有機物	金属元素の割合 (%)			処理液膜厚 (mg/m ²)
	ポリビニルアルコール	タンニン酸	チタンフッ化水素酸	ジルコニウムフッ化水素酸	シリカ		チタン	ジルコニウム	シリコン	
1	4	0.4	6.66	0.61	0.24	1.7	86	10	5	80
2	4	0.4	6.66	0.83	0.26	1.8	80	15	5	90
3	6	0.6	9.02	0.69	0.19	1.8	87	10	3	120
4	6	0.6	8.03	1	0.31	1.7	80	15	5	110
5	6	0.6	7.67	1.86	0.32	1.7	76	20	5	100
6	10	0.6	14.91	2.58	0.36	1.7	77	20	3	180
7	10	1.0	16.78	1.24	0.58	1.6	86	10	5	190
8	10	1.0	13.75	2.62	1.23	1.6	70	20	10	180
9	10	1.0	15.37	2.06	1.29	1.7	76	15	10	190
10	10	1.5	17.83	1.87	0.66	1.7	86	10	5	200
11	15	1.6	24.36	4.32	1.02	1.8	76	20	5	220
12	16	1.6	23.00	3.98	0.66	1.7	77	20	3	220
13	16	1.6	27.71	1.02	0.97	1.8	90	5	5	240
14	20	1.6	31.33	2.40	0.68	1.6	87	10	3	280
15	20	2.0	31.06	2.47	1.16	1.8	86	10	5	300

[0020]

表 2 : 処理液組成と処理膜厚 (比較例)

試験番号	処理液組成 (g/l)					乾燥物/有機物	金属元素の割合 (%)			処理液膜厚 (mg/m ²)
	ポリビニルアルコール	タンニン酸	チタンフッ化水素酸	ジルコニウムフッ化水素酸	シリカ		チタン	ジルコニウム	シリコン	
1	2	0.4	4.09	0.32	0.16	1.2	86	10	5	70
2	6	0.6	6.62	1.08	0.34	1.7	80	15	5	120
3	6	1	6.70	0.69	1.62	1.6	65	10	25	180
4	10	1	18.90	2.36	0.74	2.0	80	15	5	180
5	10	1.2	0	11.17	4.61	1.4	0	70	80	200
6	10	0.8	8.77	3.25	1.02	1.3	60	30	10	170
7	10	0.1	17.87	1.32	0	1.2	80	10	0	220
8	16	0.2	20.19	3.84	1.61	1.7	70	20	10	200
9	20	0.3	22.86	3.17	2.99	1.4	70	15	16	320

[0021] Thus, the following trial was performed to the obtained paint steel plate.

(1) Primary paint film adhesion test paint film adhesion bent 2t of painted steel plates, and carried out them, and x estimated that to which the stripped plane product of the paint film of the bending section exceeds O and 6 - 10% of thing for 5% or less of thing, and exceeds ** and 30% for O and 11 - 30% of thing. After secondary paint film adhesion was immersed in the boiling water for 2 hours and put the painted steel plate on 20 degrees C and the condition of 60% of relative humidity gently after that for 24 hours, it performed the same trial and evaluation as primary paint film adhesion.

[0022] (2) The promotion corrosion resistance test was performed in promotion corrosion resistance test SST35 degree-Cx 500 hours, and the paint film blistering width of a bottom weld flash cutting plane and the paint film blistering width (all are the maximum blistering width) of the cross-cut section were measured. x estimated that to which paint film blistering width exceeds O and a 2.1-3mm thing for a thing 2mm or less, and exceeds ** and 5mm for O and a 3.1-5mm thing to a cutting plane. x estimated that to which paint film blistering width exceeds O and a 0.1-2mm thing for a 0mm thing, and exceeds ** and 3mm for O and a 2.1-3mm thing to the cross-cut section.

[0023] What paint film adhesion and corrosion resistance excelled in example No.1-15 which satisfy the requirements for this invention is obtained. On the other hand, since [with it] an inorganic substance / organic substance ratio of No.1 of the example of a comparison was also larger than default value, as for paint film adhesion and corrosion resistance, it was completely insufficient. [than the range which the rate of a tannic acid specifies to poly vinyl alcohol] [more / and] example No.1 comparison. — since there were more 2 and 3 than the range which the rate of a tannic acid specifies to poly vinyl alcohol, paint film adhesion and its corrosion resistance were inadequate. Moreover, although the loadings of a tannic acid are suitable for example No. of comparison 4, and 5 and 6, since the inorganic substance / organic substance ratio has separated from default value, the balance of paint film adhesion and corrosion resistance is getting worse. Furthermore, since example No. of comparison 7, and 8 and 9 have few amounts of a tannic acid, paint film adhesion is getting worse.

[0024]

表 3 : 前 処 理 鋼 板 の 特 性

区 分	試験 番号	1 次 酸 膜 密着性	2 次 酸 膜 密着性	耐 食 性 (切斷面)	耐 食 性 (クロスカット面)
本 発 明 例	1	O	O	O	O
	2	O	O	O	O
	3	O	O	O	O
	4	O	O	O	O
	5	O	O	O	O
	6	O	O	O	O
	7	O	O	O	O
	8	O	O	O	O
	9	O	O	O	O
	10	O	O	O	O
	11	O	O	O	O
	12	O	O	O	O
	13	O	O	O	O
	14	O	O	O	O
	15	O	O	O	O
比 較 例	1	x	x	x	x
	2	x	x	x	x
	3	x	x	x	△
	4	x	x	O	O
	5	△	x	x	x
	6	△	x	x	△
	7	x	x	O	O
	8	x	x	O	O
	9	x	x	△	O

[0025]

[Effect of the Invention] If what adjusted each amount and combined poly vinyl alcohol, the tannic acid, the titanium hydrofluoric acid, the zirconium hydrofluoric acid, and the silica as coated layer pretreatment liquid for paint steel plates is used as explained above, even if it does not use the pretreatment liquid containing Cr, the paint steel plate excellent in paint film adhesion and corrosion resistance can be obtained.

[Translation done.]